

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-143894

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl.

C08L 23/08

C08K 5/14

C08L 23/16

F16F 15/08

(21)Application number : 10-317657

(71)Applicant : NOK MEGULASTIK CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.1998

(72)Inventor : KOBAYASHI KIYOMI

(54) ETHYLENE-ACRYLATE COPOLYMER RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the moldability under vulcanization of an ethylene-acrylate copolymer rubber or decrease its hardness to keep its dynamic characteristics to thereby give a rubber composition suitable for a vibrationproof material by compounding (A) an ethylene-acrylate copolymer rubber with (B) EPDM having a Mooney viscosity of a specified value or higher or (C) an oil-extended EPDM.

SOLUTION: Generally, an ethylene-methyl acrylate copolymer rubber is used as ingredient A. Ingredient A in an amount of 100 pts.wt. is compounded with 5-35 pts.wt. EPDM having a Mooney viscosity of 70 or higher as ingredient B or with 10-60 pts.wt. oil-extended EPDM as ingredient C. The amount of the extending oil of ingredient C is 50-120 wt.%, and the oil is a petroleum hydrocarbon, its hydrogenation product, or the like. This composition can be cured with an organic peroxide (e.g. t-butyl peroxide). The amount of the peroxide used is 0.1-10 wt.% of the copolymer rubber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3633322

[Date of registration]

07.01.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143894

(P2000-143894A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	3 J 0 4 8
C 0 8 K 5/14		C 0 8 K 5/14	4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/16		C 0 8 L 23/16	
F 1 6 F 15/08		F 1 6 F 15/08	D

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-317657

(22) 出願日 平成10年11月9日 (1998.11.9)

(71) 出願人 000102681

エヌ・オー・ケー・メグラスティック株式
会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72) 発明者 小林 清美

神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エ
ヌ・オー・ケー・メグラスティック株式会
社内

(74) 代理人 100066005

弁理士 吉田 俊夫

Fターム (参考) 3J048 BA01 BD01 BD04

4J002 AED53 BA013 BB071 BB152

EK036 EK066 FD010 FD030

FD140 FD156

(54) 【発明の名称】 エチレン-アクリレート共重合ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 エチレン-アクリレート共重合ゴムの加硫成形性を改善し、あるいはその低硬度化による動的特性の維持を図り、トーションダルダンパ等の防振材の成形材料として好適に使用されるエチレン-アクリレート共重合ゴム組成物を提供する。

【解決手段】 エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム100重量部およびムーニー粘度 (ML₁₊₁, 100°C) 70以上のEPDM約5~35重量部または油展EPDM約10~60重量部よりなるパーオキサイド架橋可能なエチレン-アクリレート共重合ゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム100重量部およびムーニー粘度(ML_{1+1} , 100°C)70以上のEPDM5~35重量部よりなるパーオキサイド架橋可能なエチレン-アクリレート共重合ゴム組成物。

【請求項2】 エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム100重量部および油展EPDM10~60重量部よりなるパーオキサイド架橋可能なエチレン-アクリレート共重合ゴム組成物。

【請求項3】 防振材成形材料として用いられる請求項1または2記載のエチレン-アクリレート共重合ゴム組成物。

【請求項4】 請求項1または2記載のエチレン-アクリレート共重合ゴムをパーオキサイド架橋して得られた防振材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン-アクリレート共重合ゴム組成物に関する。更に詳しくは、トーションダルダンパ等の防振材の成形材料として好適に使用し得るエチレン-アクリレート共重合ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン-メチルアクリレート共重合ゴムによって代表されるエチレン-アクリレート共重合ゴムは、圧縮永久歪が低いばかりではなく、動的特性も良好であり、これを防振材の成形材料として用いる場合には、これらの良好な特性を保持しつつ、なお低硬度化する必要がある。更に、この共重合ゴムは加硫成形性も悪く、この点での改善も望まれている。

【0003】低硬度化を達成させるためには、可塑剤の添加、カーボンブラック量の減量、ポリマーブレンド等の対策がとられる。しかしながら、可塑剤の添加は、パーオキサイド加硫時の加硫阻害をひき起し易いばかりではなく、圧縮永久歪特性、発泡揮発性による耐熱老化性および物性の低下をもたらすようになる。カーボンブラック量の減量は、ゴム強度等の物性を低下させるばかりではなく、加硫成形時にエア入りとなり実用性に欠けるようになる。また、ポリマーブレンドは、それによって若干の硬度低下は達成されるものの、動的特性、特に高温時の $\tan\delta$ を悪化させる。

【0004】更に、エチレン-アクリレート共重合ゴムは、ポリマー粘度が他のポリマーと比べて極端に低い、パーオキサイド架橋系での立上りが遅い、二次架橋(ポストキュア)が必要で、エア入りが顕在化するなどの要因で加硫成形性が悪く、このための対策として、架橋剤や共架橋剤の使用量を増加させたり、充填剤を増量することなどが考えられている。しかしながら、架橋剤や共架橋剤の増量により立上りは早くなるものの、粘度の上昇が少なく、また充填剤の増量は硬度上昇が大きくて、

その増量には限度があり、その一方で立上りは早くならない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、エチレン-アクリレート共重合ゴムの加硫成形性を改善し、あるいはその低硬度化による動的特性の維持を図り、トーションダルダンパ等の防振材の成形材料として好適に使用されるエチレン-アクリレート共重合ゴム組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴム100重量部およびムーニー粘度(ML_{1+1} , 100°C)70以上のEPDM約5~35重量部または油展EPDM約10~60重量部よりなるパーオキサイド架橋可能なエチレン-アクリレート共重合ゴム組成物によって達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴムとしては、一般にエチレン-メチルアクリレート共重合ゴムが用いられ、これは市販品(デュボン社製品Vamacシリーズ等)をそのまま用いることができる。この共重合ゴム中には、更に他のビニル化合物等を共重合させることもできる。

【0008】この共重合ゴム100重量部当り、ムーニー粘度(ML_{1+1} , 100°C)が約70以上、好ましくは約75~100のEPDMを約5~35重量部、好ましくは約15~25重量部の割合で添加すると、共重合ゴムの加硫成形性が著しく改善され、二次架橋を省略し得るようになる。これよりも低粘度のEPDMを用いた場合およびこれよりも少ない量のEPDMを用いた場合には、加硫成形性の改善効果がみられず、一方これよりも多い割合でEPDMを用いると、硬さの上昇や耐熱性の低下をもたらす。

【0009】また、この共重合ゴム100重量部当り、油展EPDMを約10~60重量部、好ましくは約20~50重量部の割合で添加すると、低硬度化による動的特性の維持が図られ、トーションダルダンパ等の防振材に成形されたとき、成形性が良いばかりではなく、減衰係数の点ですぐれたもの($\tan\delta$ の値が室温でも大きく、120°C程度でも減衰の程度が小さいもの)が得られる。

【0010】油展EPDMとしては、EPDMに対しての油展量が約50~120重量%、好ましくは約70~120重量%のEPDMが用いられる。油展には、石油系炭化水素(パラフィン系、ナフテン系またはアロマ系等)およびその水添物、各種石油樹脂等が用いられる。油展EPDMの添加割合は、油展量によっても異なり、例えば油展量100重量%の油展EPDMにあっては、共重合ゴム100重量部当り約10~60重量部、好ましくは約20~50重量部である。これ以下の添加割合では、低硬度化、 $\tan\delta$ の温度依存性、成形性などが満足されず、一方これ以上の割合で用いられると、成形性が損われまた物性の低下もみられるようになる。

【0011】エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴムおよびムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)70以上のEPDMまたは油展EPDMよりなるエチレン-アクリレート共重合ゴム組成物は、有機過酸化物によるパーオキサイド架橋に付され、その際好ましくは多官能性不飽和化合物である共架橋剤が併用される。

【0012】有機過酸化物としては、例えばジ第3ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられ、好ましくは2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが用いられる。これらの有機過酸化物は、共重合ゴム100重量部当り約0.1~10重量部、好ましくは約0.5~5重量部の割合で用いられる。

【0013】架橋剤として有機過酸化物が用いられた場合には、多官能性不飽和化合物よりなる共架橋剤が併用されることが好ましい。多官能性不飽和化合物としては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリアリル(イソ)シアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルトリメリテート等が挙げられ、これらの共架橋剤は共重合ゴム100重量部当り約0.1~10重量部、好ましくは約0.5~5重量部の割合で

*用いられる。使用割合がこれより少ないと、十分な加硫速度および加硫物性が得られなくなり、一方これより多い割合で用いられると、伸びの値が著しく低下するようになる。

【0014】以上の各成分を必須成分として含有する共重合ゴム組成物中には、補強剤としてのカーボンブラック、好ましくはHAF級以上のグレードのカーボンブラックまたは白色系充填剤に加えて、必要に応じて加工助剤、老化防止剤等が配合されて用いられる。

10 【0015】組成物の調製は、公知の混練手段であるロール、ニーダ等を用いて行われ、その加硫成形は、約160~190で約5~15分間程度プレス架橋することによって行われ、必要に応じて約150~180°Cで約1~15時間のオープン加硫も行われる。

【0016】

【発明の効果】エチレン-アルキルアクリレート共重合ゴムにムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)が70以上のEPDMを添加し、パーオキサイド架橋を行った場合には加硫成形性が改善され、油展EPDMを添加した場合には、低硬度化による動的特性の維持が図られるので、これらの各成分よりなる共重合ゴム組成物は、トーションアルダンバ等の防振材の成形材料として好適に使用することができる。

【0017】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0018】

実施例1

エチレン-メチルアクリレート共重合ゴム (デュボン社製品Vamac D)	100重量部
オクタデシルアミン (ライオンアクゾ製品Armin 18D)	0.5 "
ステアリン酸	0.5 "
置換ジフェニルアミン老化防止剤 (ユニロイヤル製品ノウガード445)	1 "
トリアリルイソシアヌレート (日本化成製品Taic M-60;60%)	1.1 "
1,3-ビス(第3ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン (三建化工製品Sampelox TYI-3)	2.75 "
HAFカーボンブラック	45 "
EPDM (住友化学製品ESP586;エチレン含量80%, ヨウ素価36; ML_{1+4} (100°C)85)	10 "

【0019】以上の各配合成分をニーダを用いて混練し、混合物について180°C、10分間のプレス架橋および175°C、4時間のオープン架橋(二次架橋)を行った。

【0020】上記混練物および架橋物について、次の各項目の測定を行った。

加硫特性：キュラストメータを用い、180°Cで T_{10} 、 T_{50} 、 ML および MH の値を測定

加硫物性：JIS K-6301に準拠し、硬さを測定

圧縮永久歪：150°C、70時間

耐熱性：150°C、70時間後の硬さ変化を測定

成形性：プレス架橋物および二次架橋物について、流れやエア入りなしを◎、エア入りなしを○、小気泡入りを△、大気泡入りを×と評価

【0021】実施例2

実施例1において、トリアリルイソシアヌレート量を1.2重量部に、有機過酸化物量を3重量部に、またEPDM量を

20重量部にそれぞれ変更した。

【0022】実施例3

実施例1において、トリアリルイソシアヌレート量を、3重量部に、有機過酸化化物量を3.25重量部に、またEPDM量を30重量部にそれぞれ変更した。

【0023】比較例1

実施例1において、トリアリルイソシアヌレート量を、4重量部に、有機過酸化化物量を3.5重量部に、またEPDM量を40重量部にそれぞれ変更した。

【0024】比較例2

実施例1において、トリアリルイソシアヌレート量が1 *

* 重量部に、有機過酸化化物量が2.5重量部にそれぞれ変更され、EPDMは用いられなかった。

【0025】比較例3

実施例3において、EPDMが用いられなかった。

【0026】比較例4

実施例3において、EPDMの代りに、低粘度EPDM(三井化学製品EPT4010; エチレン含量63%, ヨウ素価22, ML 1.1 (100°C)8)が同量用いられた。

【0027】以上の各実施例および比較例における測定

10 結果は、次の表1に示される。

表1

測定、評価項目	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
[加硫特性]							
T ₁₀	1.17	1.05	0.95	0.87	1.29	1.15	1.16
T ₉₀	6.13	6.01	5.91	5.83	6.25	6.16	6.14
ML	0.91	1.03	1.14	1.23	0.78	0.81	0.66
MH	10.9	12.7	14.46	16.21	9.08	11.22	12.04
[加硫物性]							
硬さ (JIS A)	67	67	68	69	68	70	64
[圧縮永久歪]							
150°C、70時間 (%)	9.4	8.3	7.3	7	10.4	9.5	8.5
[耐熱性]							
硬さ変化 (ポイント)	+3	+3	+3	+5	+3	+3	+3
[成形性]							
プレス架橋物	◎	◎	◎	○	△	○	○
二次架橋物	○	◎	○	○	×	△	△

【0028】表1に示された結果から、EPDMを10~30重量部添加したものは成形性が著しく改善されていることが分る。

【0029】実施例4

実施例3において、二次加硫が行われなかった。

【0030】比較例5

比較例2において、二次加硫が行われなかった。

※ 【0031】比較例6

比較例3において、二次加硫が行われなかった。

【0032】比較例7

比較例4において、二次加硫が行われなかった。

【0033】実施例4および比較例5~7でそれぞれ得られたプレス加硫物の加硫物性、圧縮永久歪および耐熱性の値は、次の表2に示される。

表2

測定項目	実-4	比-5	比-6	比-7
[加硫物性]				
硬さ (JIS A)	68	68	70	64
[圧縮永久歪]				
150°C、70時間 (%)	25	38	33	30
[耐熱性]				
硬さ変化 (ポイント)	+2	+4	+2	+1

【0034】表2に示された結果から、実施例4においては、二次架橋を行わなくとも、圧縮永久歪が大きく良化することが分る。

【0035】比較例8

比較例2において、ステアリン酸量が1.5重量部に変更された。得られた架橋物について、次の各項目の測定が行われた。

加硫物性: JIS K-6301に準拠し、硬さ、引張強さ、伸びを測定

圧縮永久歪: 150°C、70時間

減衰係数: $\tan \delta$ (室温、100Hz)と $\tan \delta$ (120°C/室温、100Hz)を測定

成形性: 厚さ10mmの加硫シートについて、エアの有無を目視で観察し、エア入りなしを○、流れ不具合を△、エ

ア入りありを×と評価

【0036】実施例5～10、比較例9

比較例8において、更に油展EPDM(出光DSM製品Keltan50*

* 9X100;油展量100重量%)の所定量を添加して用い、次の表3に示されるような測定・評価結果を得た。なお、表3には、比較例8の結果も併記されている。

表3

測定・評価項目	比較	実施例						比較
	例8	5	6	7	8	9	10	例9
[油展EPDM]								
添加量 (重量部)	0	10	20	30	40	50	60	70
[加硫物性]								
硬さ (JIS A)	70	66	62	57	53	50	47	44
引張強さ (MPa)	18.2	16.1	15.4	14.6	13.6	12.9	13.2	11.5
伸び (%)	380	410	490	560	640	680	740	780
[圧縮永久歪]								
150℃、70時間 (%)	10.8	10.7	11.5	12.2	11.9	13.6	14.4	16.1
[減衰係数]								
室温、100Hz	0.26	0.26	0.25	0.24	0.24	0.23	0.22	0.21
120℃/室温、100Hz	0.79	0.86	0.92	0.95	0.97	0.99	1	1.02
[成形性]								
エアの有無	△	○	○	○	○	○	○～△	△

【0037】実施例11

比較例8において、更に油展EPDM(出光DSM製品Keltan D X16;油展量70重量%)34重量部が添加されて用いられた。

【0038】実施例12

比較例8において、更に油展EPDM(三井化学製品Mitsui 042;油展量120重量%)34重量部が添加されて用いられた。

20※【0039】比較例10

比較例8において、更にパーオキサイド架橋性アクリルゴム(日新化学製品RV2540)20重量部が添加されて用いられた。

【0040】実施例11～12および比較例10における測定・評価結果は、次の表4に示される。

※

表4

測定・評価項目	実施例11	実施例12	比較例10
[加硫物性]			
硬さ (JIS A)	56	50	60
引張強さ (MPa)	15.1	11.4	14.9
伸び (%)	590	660	375
[圧縮永久歪]			
150°C、70時間 (%)	11.4	12.6	12.4
[減衰係数]			
室温、100Hz	0.23	0.24	0.27
120°C/室温、100Hz	0.88	0.99	0.78
[成形性]			
エアの有無	○	○	○～△

【0041】実施例5～12および比較例8～10の結果から、次のようなことがいえる。

【0042】油展量100重量%の油展EPDMにあっては、エチレン-メチルアクリレート共重合ゴム100重量部当たり約10～60重量部、好ましくは約20～50重量部の割合で添加

40 されると、良好なるtanδ(120°C/室温、100°C)の値が得られる。

【0043】また、油展EPDMの添加による硬さの低下も少なく、成形性も良好である。

【手続補正書】

【提出日】平成11年7月9日(1999. 7. 9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】 低硬化を達成させるためには、可塑剤の添加、カーボンブラック量の減量、ポリマーブレンド等の対策がとられる。しかしながら、可塑剤の添加は、

パーオキサイド加硫時の加硫阻害をひき起し易いばかりではなく、圧縮永久歪特性、発泡揮発性による耐熱老化性および物性の低下をもたらすようになる。カーボンブラック量の減量は、ゴム強度等の物性を低下させるばかりではなく、加硫成形時にエア入りの原因ともなり、用性に欠けるようになる。また、ポリマーブレンドは、それによって若干の硬度低下は達成されるものの、動的特性、特に高温時の $\tan\delta$ を悪化させる。